第 51 卷 第 7 期 金属学报 Vol.51 No.7
2015 年 7 月 第866-872页 ACTA METALLURGICA SINICA Jul. 2015 pp.866-872

晶体相场法研究Kirkendall效应诱发的相界空洞的形成和演变*

卢艳丽 卢广明 胡婷婷 杨 涛 陈 铮

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要 采用二元晶体相场模型研究了Kirkendall效应诱发的相界空洞的形成及扩展过程. 模拟结果表明: 对于取向差角较小的相界, 空洞向原子迁移率高的一侧(α相) 方向移动, 空洞的形状由最初的平行四边形向六边形演化, 空洞周围原子湮没速率大于产生速率, 从而造成空洞扩大, 空洞扩展过程中伴有相界的移动及相的长大和缩小. 对于取向差角较大的相界, 空洞还会沿相界方向扩展, 使得空洞连通, 将相界割裂开, 割裂后的两侧相界呈现锯齿状. 扩散过程中, 体系的自由能逐渐降低. 对于取向差角较小的相界, 原子迁移率差值增大, 自由能下降无明显差异. 对于取向差角较大的相界, 原子迁移率相差越大, 自由能下降速率越快. 随着相界取向差角的增大, 自由能的下降速率逐渐增大. 相界空洞的模拟结果与实验观察一致.

关键词 二元晶体相场模型, Kirkendall效应, 相界, 空位, Kirkendall空洞

中图法分类号 TG111.6 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)07-0866-07

PHASE FIELD CRYSTAL STUDY ON THE FORMATION AND EVOLUTION OF PHASE BOUNDARY VOID INDUCED BY THE KIRKENDALL EFFECT

LU Yanli, LU Guangming, HU Tingting, YANG Tao, CHEN Zheng

State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Ploytechnical University, Xi'an 710072

Correspondent: LU Yanli, professor, Tel: (029)88460502, E-mail: luyanli@nwpu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51174168 and 51274167), Fundamental Research Funds for the Central Universities (No.3102015ZY025) and Natural Science Basic Research Plan in Shanxi Province (No.2014JM7261)

Manuscript received 2014-12-09, in revised form 2015-04-17

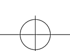
ABSTRACT The mechanical properties of materials are related to the integrity of interfaces (phase and grain boundaries). For substitutional alloys, the Kirkendall voids tend to form more easily at the phase boundary or grain boundary when the atomic mobilities of different species are unequal, which will degrade the bounding quality of interfaces. So far, there have many experimental studies on the evolution of Kirkendall voids and the formation mechanism. However, allowing for the fast process of the Kirkendall voids from formation to evolution, it is hard to capture such process in real experimental conditionals. So the formation and evolution mechanism of the Kirkendall void need to be studied. A binary phase field crystal model was used to simulate the process of void formation and expansion at phase boundaries induced by the Kirkendall effect. Simulated results show that for the low misorientation phase boundary (PB), the void moves toward the side with large atomic mobility (α phase) and the void shape evolves from the initial parallelogram to hexagon. The atomic annihilation rate around a void is faster than

*国家自然科学基金项目51174168和51274167, 中央高校基本科研业务费专项资金项目3102015ZY025及陕西省自然科学基础研究计划项目2014JM7261资助

收到初稿如期: 2014-12-09, 收到修改稿日期: 2015-04-17

作者简介: 卢艳丽, 女, 1975年生, 教授

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00681



that of growth rate, which results in void expansion. The PB migration, phase growth and shrinkage can also be observed in void expansion. For the large misorientation PB, voids can also expand along the PB direction, resulting in the connection of voids, therefore, the PB is separated and presents zigzag shape. In the interdiffusion system, the free energy decreases. The descending speed of the free energy is almost equal for the low misorientation PB while is increasing for the large misorientation PB when the atomic mobility difference becomes larger. The descending speed of the free energy is proportional to PB misorientations. The PB void predicted from our computer simulation is consistent with the experiment observation.

KEY WORDS binary phase field crystal, Kirkendall effect, phase boundary, vacancy, Kirkendall void

材料的力学性能与界面(晶界、相界等)完整性有关, 影响界面质量的因素有很多, 如杂质元素偏聚、晶界预熔等. 除此之外, 对于置换型合金, 晶界或相界处往往会出现空洞, 这些空洞称为Kirkendall空洞[1], 会显著影响界面的质量, 降低材料的力学性能. 在电子封装领域, Kirkendall空洞的危害尤为突出. 随着电子元器件向小型化及多功能化发展, 封装密度不断提高, 要求焊料连接处的尺寸不断减小. 电子的迁移及元器件长时间的高温工作状态使得焊料在连接处产生Kirkendall空洞[2,3], 大大缩短了电子元器件的寿命. 这种Kirkendall空洞是焊料原子与被焊金属原子的非等量扩散造成的. Kim等[4]指出, 在Cu/Cu_3Sn扩散偶的互扩散过程中, Cu原子是Cu_3Sn相及Cu_6Sn_5相中的主要扩散原子. 相界处, 由于Cu原子的迁移能力大于Sn原子的迁移能力, 发生不等量原子扩散, Sn原子无法及时弥补由于Cu原子扩散产生的空缺位置. 这样, 一个原子尺度的空位便被保留下来, 随着互扩散过程的进行, 空位发生集聚(多发生于位错等缺陷处), 形成空洞. 迄今为止, Kirkendall空洞的形成及演化机制已经有了许多实验方面的研究[5,6]. Müller等[7]提出了Kirkendall空洞形成及扩展的连续模型. Nakahara和McCoy[8]研究了薄层扩散偶Kirkendall空洞的形成过程, 发现空洞与扩散偶的厚度、形状及晶粒尺寸有关. Zeng等[9]在研究SnPb焊料应用于电子封装领域时, 发现在高温与承受应力的情况下, 在Cu_3Sn与Cu界面附近观察到了大量的Kirkendall空洞, 降低了焊接的牢固性. Son等[10]对$Sn_{2.5}Ag$/Cu扩散偶进行热老化实验(恒温加热的方式来单独研究热场对接头可靠性的影响)时, 发现随着热老化时间的延长, 相界处的Kirkendall空洞会发生连接. Xu等[11]对出现Kirkendall空洞的扩散偶进行冲击实验, 结果表明Kirkendall空洞会降低扩散偶的冲击强度. 尽管上述研究在一定程度上对Kirkendall空洞的形成机制做出了解释, 但是由于Kirkendall空洞的形成到长大是一个极为快速的过程, 因此很难揭示出Kirkendall空洞的形成及演化规律. 除此之外, Kirkendall空洞的出现对于实验条件的要求也较为苛刻, 实验过程中很难排除外在因素(如杂质原子、退火温度及扩散偶的类型等)对Kirkendall空洞形成及演化的影响. 实验的周期较长, 花费较大, 不可控因素多等都使得对于Kirkendall空洞的实验研究较难开展.

近几年随着计算机技术的发展, 数值模拟技术得到了长足的发展, 可以模拟材料微结构之间界面(晶界、相界等)的形貌, 而这将有助于揭示相界处Kirkendall空洞的形成及演化规律. 然而, 迄今为止对于Kirkendall空洞方面的计算机模拟研究还很缺乏. Yu等[12]利用相场方法模拟了二元合金中纳米空洞的形成过程. Delogu[13]采用Monte Carlo方法研究了纳米空洞的稳定性问题. 杨扬[14]采用第一性原理的方法研究了Cu_3Sn相及Cu_6Sn_5相中的空位扩散性质.

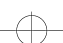
尽管上述方法可以在一定层面上反映Kirkendall空洞的相关问题, 但是上述研究体系均无法综合考虑弹塑性、各向异性、晶粒取向等诸多物理特性对扩散体系的影响, 有关Kirkendall效应诱发的相界空洞的模拟研究还很缺乏.

晶体相场(phase field crystal, PFC)模型[15,16]是在密度泛函理论(DFT)基础上发展起来的, 耦合了包括弹塑性、各向异性、晶粒取向等诸多物理特性, 可以在更大的时间尺度(扩散时间尺度)和更小的空间尺度(原子空间尺度)上模拟材料的相关行为, 已经被成功用来模拟晶界运动[17~21]以及材料裂纹扩展[22]的相关缺陷行为. 本工作采用二元晶体相场模型[23,24], 研究了扩散过程中空洞的形成与扩展过程, 重点分析了其与Kirkendall效应的关系.

1 模拟方法

1.1 二元晶体相场模型

基于密度泛函理论的二元晶体相场模型由Elder等[15]提出, 该模型用2个场变量来表达自由能函数, 即原子密度场 $n \equiv (\rho_A + \rho_B - \rho_l)/\rho_l$, 原子浓度场 $\psi = (\rho_A - \rho_B)/\rho_l$ (其中 ρ_A, ρ_B 和 ρ_l 分别为A原子、B



原子与参考液相的原子密度). 在上述条件下, 忽略原子尺度差异, 置换型二元晶体相场模型的自由能无量纲形式[23]表述如下:

$$F=\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}\left[\frac{n}{2}\Lambda^0 n-\frac{t}{3}n^3+\frac{v}{4}n^4+\gamma\psi+\frac{\omega}{2}\psi^4+\frac{u}{4}\psi^4+\frac{K}{2}|\nabla\psi|^2\right] \tag{1}$$

式中, F 表征无量纲的自由能; $\Lambda^0\equiv\Delta B_0+B_2^{\mathrm{l}}\psi^2+B_0^{\mathrm{s}}(1+\nabla^2)^2$, $\Delta B_0\equiv B_0^{\mathrm{l}}-B_0^{\mathrm{s}}$ 表示无量纲的过冷度, B_0^{l} 表征无量纲的液相体积模量, B_0^{s} 正比于固相晶体的弹性常数, B_2^{l} 是无量纲的液相体积模量Taylor展开式中的第二项系数, 决定了液相体积模量随原子浓度场的变化情况; K 表征浓度场的梯度能系数; ω 决定了液固两相之间相互转换的趋势; u, K 与 ω 共同决定了相分离的尺度; t, v 与 γ 是模型参数; 在保证不失掉二元晶体相场模型基本物理特性的前提下, 为了简化计算, 在本工作中参数 $\gamma\equiv0$.

A, B 2种原子的密度场演化方程[23]如下:

$$\frac{\partial n_{\mathrm{A}}}{\partial t}=M_{\mathrm{A}}\nabla^2\frac{\delta F}{\delta n_{\mathrm{A}}}=M_{\mathrm{A}}\nabla^2\left[\Lambda^0 n-tn^2+vn^3+\left[\omega+B_2^{\mathrm{l}}\right]\psi+u\psi^3-K\nabla^2\psi\right] \tag{2}$$

$$\frac{\partial n_{\mathrm{B}}}{\partial t}=M_{\mathrm{B}}\nabla^2\frac{\delta F}{\delta n_{\mathrm{B}}}=M_{\mathrm{B}}\nabla^2\left[\Lambda^0 n-tn^2+vn^3-\left[\omega+B_2^{\mathrm{l}}\right]\psi-u\psi^3+K\nabla^2\psi\right] \tag{3}$$

根据原子密度与浓度场的关系[23]: $n_{\mathrm{A}}\equiv(n+\psi)/2=\rho_{\mathrm{A}}/\rho_{\mathrm{l}}$ 及 $n_{\mathrm{B}}\equiv(n-\psi)/2=\rho_{\mathrm{B}}/\rho_{\mathrm{l}}$, 可以得到 $n=n_{\mathrm{A}}+n_{\mathrm{B}}$ 及 $\psi=n_{\mathrm{A}}-n_{\mathrm{B}}$. 经过推导可以得到原子密度场 n 及浓度场 ψ 的动力学演化方程:

$$\begin{aligned}\frac{\partial n}{\partial t}&=\frac{\partial(n_{\mathrm{A}}+n_{\mathrm{B}})}{\partial t}=\frac{\partial n_{\mathrm{A}}}{\partial t}+\frac{\partial n_{\mathrm{B}}}{\partial t}=M_{\mathrm{A}}\nabla^2\frac{\delta F}{\delta n_{\mathrm{A}}}+M_{\mathrm{B}}\nabla^2\frac{\delta F}{\delta n_{\mathrm{B}}}=\\&(M_{\mathrm{A}}+M_{\mathrm{B}})\nabla^2(\Lambda^0 n-tn^2+vn^3)+(M_{\mathrm{A}}-M_{\mathrm{B}})\nabla^2\left[(\omega+B_2^{\mathrm{l}})\psi+u\psi^3\right]+(M_{\mathrm{B}}-M_{\mathrm{A}})\nabla^2K\nabla^2\psi\end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \psi}{\partial t}&=\frac{\partial(n_{\mathrm{A}}-n_{\mathrm{B}})}{\partial t}=\frac{\partial n_{\mathrm{A}}}{\partial t}-\frac{\partial n_{\mathrm{B}}}{\partial t}=M_{\mathrm{A}}\nabla^2\frac{\delta F}{\delta n_{\mathrm{A}}}-M_{\mathrm{B}}\nabla^2\frac{\delta F}{\delta n_{\mathrm{B}}}=\\&(M_{\mathrm{A}}-M_{\mathrm{B}})\nabla^2(\Lambda^0 n-tn^2+vn^3)+(M_{\mathrm{A}}+M_{\mathrm{B}})\nabla^2\left[(\omega+B_2^{\mathrm{l}})\psi+u\psi^3\right]-(M_{\mathrm{B}}+M_{\mathrm{A}})\nabla^2K\nabla^2\psi\end{aligned} \tag{5}$$

式中, M_{A} 和 M_{B} 分别为A, B 2种原子的原子迁移率. 基于时间采用的是无量纲形式, 为了简化计算, 设定A原子迁移率为1 (即 M_{A}=1, 且 $M_{\mathrm{A}}>M_{\mathrm{B}}$). 对于上述动力学方程时间方向的求解采用Euler方法, 空间方向的求解采用半隐式Fourier谱方法[16,24,25]. 离散后使体系进行演化, 得到原子密度及原子浓度信息.

1.2 模拟参数及初始设置

本工作中采用的二元晶体相场模型参数的选取参考Elder等[23]的工作. 模型参数选定为: B_0^{l}=0.7, B_2^{l}=−1.8, B_0^{s}=1, t=0.6, v=1, K=4, ω=1, u=4. 初始的原子密度设置为: 固相 $n_{\mathrm{s}}(x,y,t=0)=\bar{n}_{\mathrm{s}}+\frac{1}{2}\left(\cos(2q_y y)/2-\cos(q_x x)\cos(q_y y)\right)=-0.1501+\frac{1}{2}\left(\cos(2q_y y)/2-\cos(q_x x)\cos(q_y y)\right)$, 液相 $n_{\mathrm{l}}(x,y,t=0)=\bar{n}_{\mathrm{l}}=-0.2519$, 其中 $q_x=2\pi/a$, $q_y=q_x/\sqrt{3}$, a 为原子晶格常数, $\bar{n}_{\mathrm{s}}$ 与 $\bar{n}_{\mathrm{l}}$ 分别为固相与液相中初始原子密度平均值. 在过冷液相中设置一个晶粒, 在演化公式(4)和(5)的驱动下, 计算体系进行弛豫, 体系达到液-固平衡状态, 从而得到平衡后液相与固相的平均原子密度分别为: $\bar{n}_{\mathrm{l_{eq}}}=-0.2517$, $\bar{n}_{\mathrm{s_{eq}}}=-0.1503$. 平衡晶格常数为: $a_{\mathrm{eq}}=6.927$. 计算区域为 $Lx=1024\Delta x$ 及 $Ly=1024\Delta y$, 采用周期性的边界条件. 空间步长及时间步长分别为 $\Delta x=\Delta y=a_{\mathrm{eq}}/7$ 及 $\Delta t=0.1$. 初始浓度场 ψ 的设置如图1所示.

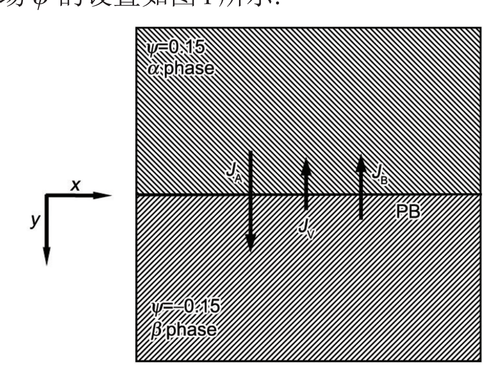


图1 Kirkendall效应诱发相界空洞的初始设置示意图

Fig.1 Initial setup schematic of phase boundary void induced by the Kirkendall effect (*x* and *y* indicate the two directions of the simulated area. ψ, PB, J_{A}, J_{B} and J_{V} indicate the atomic concentration field, the position of the phase boundary, the A atomic flux from α phase to β phase, the B atomic flux from phase to α phase and the net vacancy flux from β phase to phase, respectively)

2 结果及讨论

在相界空洞形成及扩展的模拟中, 计算区域由2个不同取向差角的相区组成, 并且上部α相设置初始浓度$\psi=0.15$(富A原子区域), 下部β相设置初始浓度$\psi=-0.15$(富B原子区域).

模拟开始阶段, 首先设置2类原子迁移率为M_A=M_B=1, 并在不同取向的两相之间设置很薄的过冷液相, 使之发生凝固从而在计算区域中间位置得到相界, 如图2和3中黑色虚线(o)所示. 随后, 调整原子迁移率为M_A=100M_B, 使体系发生互扩散. 为了排除周期性边界条件产生的另一相界的影响, 仅选取计算区域的一部分($Lx=100\Delta x$, $Ly=512\Delta y$)进行分析.

2.1 取向差角较小的相界空洞

图2为取向差角较小的相界(θ=2°)空洞的生成及扩展过程. 从图2a可以看出, 当演化时间$T=1\times10^5\Delta t$时, 靠近α相一侧(高原子迁移率)有一空洞形成, 形状呈平行四边形状, 在随后的扩展过程中(图2b~e), 空洞向α相一侧发生移动, 并且不断扩大, 形状由平行四边形逐渐演变为六边形. 空洞移动过程中, 相界也向α相一侧发生移动, 即β相长大, α相缩小.

Kirkendall效应发生在置换型合金的原子扩散过程中, 原子通过与空位发生位置交换, 实现扩散过程. 由于不同原子的原子迁移率存在差异, 空位首先倾向于与迁移率大的原子发生位置交换, 因此在整个扩散过程中存在净原子流和净空位流. 基于空位机制, 体系扩散过程中, 始终满足J_A=J_{VA}及J_B=J_{VB}(其中J_A为A原子由α相向β相的扩散通量; J_{VA}为对应于A原子的扩散通量并与其方向相反的空位扩散通量; J_B为B原子由β相向α相的扩散通量; J_{VB}为对应于B原子的扩散通量并与其方向相反的空位扩散通量).

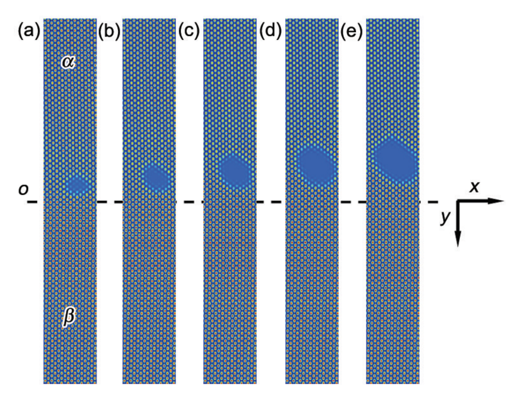


图 2 取向差角较小的相界(θ=2°)空洞的形成及演化

Fig.2 Void formation and evolution diagrams at the low misorientation (θ=2°) phase boundary at evolution time T=1×10$^5\Delta t$ (a), T=2×10$^5\Delta t$ (b), T=3×10$^5\Delta t$ (c), T=4×10$^5\Delta t$ (d) and T=6×10$^5\Delta t$ (e) (o indicates the initial position of the phase boundary)

本部分中, 取向差角较小的相界可以视为由间距较大的一组位错核组成, 从图2a可以看出, 在选定的分析区域仅包含一个位错核, 该位错核可以作为空位的湮没源. 在扩散过程中, 由于空位首先倾向于与原子迁移能力强的A原子发生位置交换, 则由α相向β相一侧存在净的原子扩散通量ΔJ=J_A–J_B, 由β相向α相一侧存在净的空位扩散通量ΔJ_V=J_{VA}–J_{VB}. 空位扩散至空洞的上部, 与空洞上部周围的原子发生复合反应, 原子位置消失, 该过程使空洞发生扩展. 原子扩散至空洞的下部, 并在空洞下部发生集聚, 最终使得空洞下部周围析出原子, 该过程使得空洞发生湮没. 由于空位的湮没(复合反应)速率比原子集聚析出的速率要快, 故空洞在位错核的基础上向α相一侧移动并不断扩大. 也正是基于此, β相不断变大而α相逐渐缩小. 除此之外, 空洞形状由平行四边形变为六边形是与模型有关系的, 该模型模拟的是六角相, 故空洞尺度变大后也倾向于呈六边形.

2.2 取向差角较大的相界空洞

图3为取向差角较大的相界(θ=12°)空洞的生成

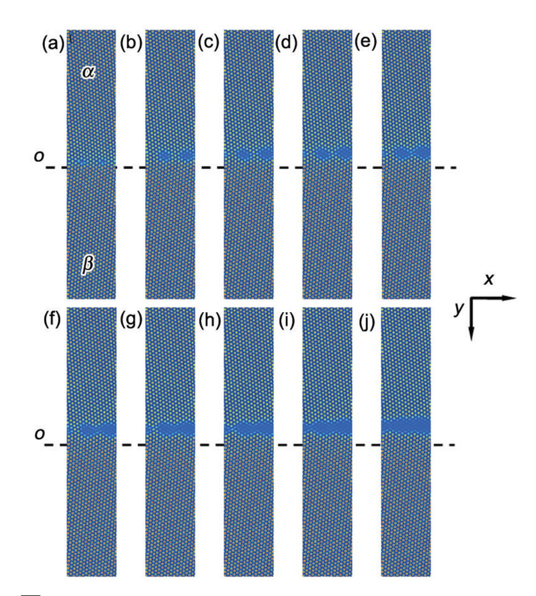


图 3 取向差角较大的相界(θ=12°)空洞的形成及演化过程

Fig.3 Void formation and evolution diagrams at the large misorientation (θ=12°) phase boundary at T=8×10$^3\Delta t$ (a), T=6×10$^4\Delta t$ (b), T=8×10$^4\Delta t$ (c), T=9×10$^4\Delta t$ (d), T=1×10$^5\Delta t$ (e), T=1.1×10$^5\Delta t$ (f), T=1.3×10$^5\Delta t$ (g), T=1.4×10$^5\Delta t$ (h), T=1.6×10$^5\Delta t$ (i) and T=2×10$^5\Delta t$ (j)



及扩展过程. 由图3a可以看出, 当演化时间 $T=8\times10^3\Delta t$ 时, 靠近 α 相一侧 (高原子迁移率)有并排的2个空洞形成, 形状呈平行四边形状, 在随后的扩展过程中(图3a~j), 空洞向 α 相一侧发生移动, 并且不断扩大, 形状也由平行四边形向六边形变化. 除此之外, 与取向差角较小的相界不同, 空洞之间也发生了连通, 从图3h可以观察到, 在 $T=1.4\times10^5\Delta t$ 时, 由于空洞之间的连通, 使得相界被割裂开, 两侧相界呈现锯齿状, 相界也会发生类似取向差角较小的相界的移动, 空洞扩展连通与相界移动的结果使得 β 相长大, α 相缩小.

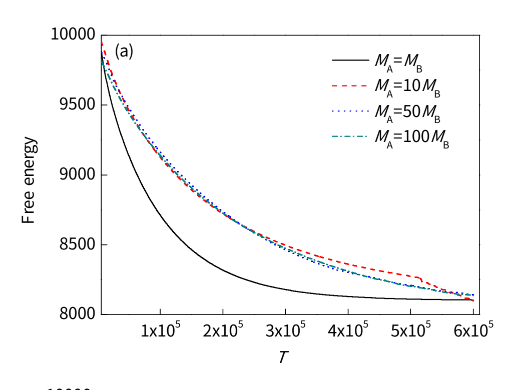
取向差角较大的相界空洞未连通之前的空洞形状、空洞运动及扩展类似于取向差角较小的相界的情况. 空洞的横向扩展连通可以解释为: 本部分取向差角较大的相界可以视为由间距相对较小(达到了空洞之间相互扩散的临界值)的位错核组成, 在空洞的演化过程中, 由于不同空洞之间存在空位浓度差, 使得空洞之间的原子与空位发生复合反应(多余空位湮没), 从而使空洞之间逐渐达到连通.

2.3 自由能与原子迁移率及相界取向差角的关系

为了描述空洞形成过程中相界取向差角及原子迁移率对体系自由能的影响, 本研究中选取不同的相界取向差角(θ=2°, θ=7.6°, θ=12°及 θ=24°)和原子迁移率比值($M_A=M_B$, $M_A=10M_B$, $M_A=50M_B$ 及 $M_A=100M_B$) 进行研究.

图4反映的是不同原子迁移率下, 取向差角较小的相界(θ=2°)与取向差角较大的相界(θ=12°)扩散过程体系的自由能随时间的变化曲线. 从图4可以看出, 在体系扩散过程中, 取向差角较大的相界与取向差角较小的相界扩散体系的自由能均呈现相同的下降变化趋势, 这符合封闭体系互扩散过程中自由能降低的要求. 但是对比图4a和b可以看出, 取向差角较小的扩散体系中, $M_A=M_B$ 情况下, 自由能下降速率要显著快于 $M_A\neq M_B$ 的情形, 并且首先达到自由能相对较小的稳定状态. 对于取向差角较大的扩散体系, 扩散前期, $M_A=M_B$ 对应的自由能下降速度快于 $M_A\neq M_B$ 的情形, 并且在 $T=3\times10^5\Delta t$ 左右时, $M_A=M_B$ 对应的自由能达到相对稳定状态. $M_A\neq M_B$ 的自由能的下降速率随 M_A/M_B 比值的增大而增大, 相对于取向差角较小的扩散体系, 自由能达到相对稳定状态时的时间缩短.

对于取向差角较小的扩散体系, 当 $M_A=M_B$ 时, 扩散体系不存在Kirkendall效应, 不存在净原子与净空位及由于原子空位集聚而产生的局部应力, 所以在封闭的扩散体系中, 自由能由相对较高值逐步降低, 直至达到自由能相对较低状态. 而当 $M_A\neq M_B$ 时, 由于Kirkendall效应的存在, 扩散体系的局部区域会产生一定的净原子与净空位集聚, 使得局部区域出现应力, 抑制了封闭扩散体系的自由能的降低, 从而使得体系的自由能下降速率要小于 $M_A=M_B$ 时的情形. 此外, 由于扩散体系为取向差角相对较



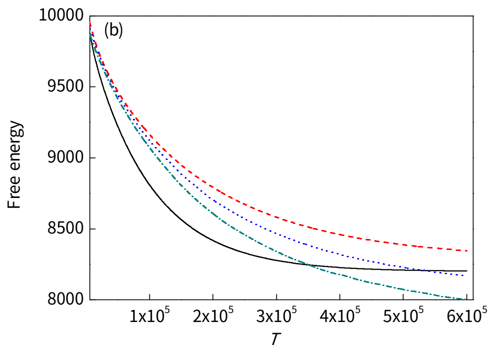


图4 不同原子迁移率下, 取向差角较小与取向差角较大的扩散过程体系的自由能变化

Fig.4 Free energy evolution curves corresponding to different atomic mobilities for low misorientation (θ=2°) (a) and large misorientation (θ=12°) (b) (M_A and M_B are the atomic mobilities corresponding to A atom and B atom, respectively)

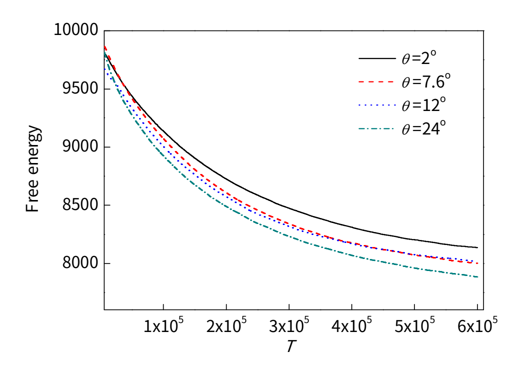


图5 $M_A=100M_B$ 时不同相界取向差角扩散体系中自由能随时间的变化

Fig.5 Free energy evolution curves corresponding to different misorientations for the same atomic mobility ratio ($M_A=100M_B$)

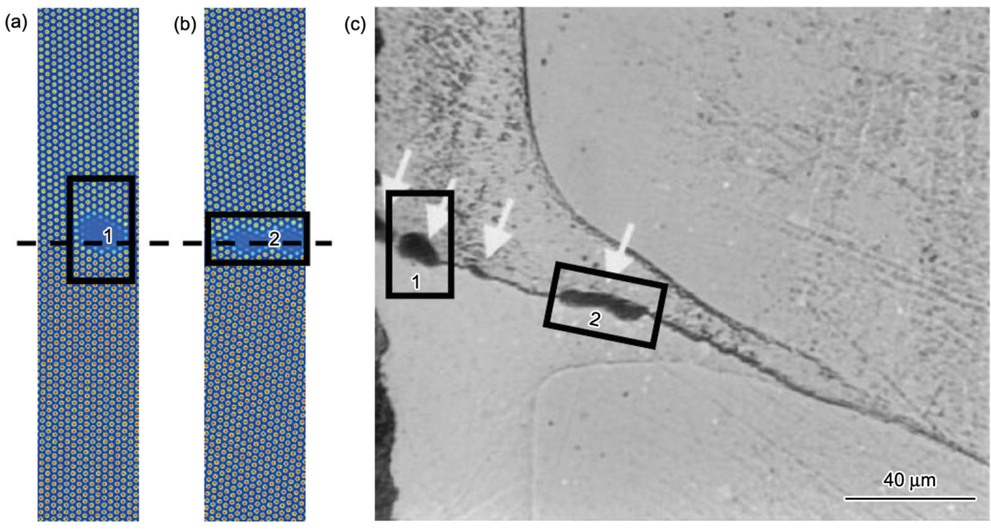


图 6 模拟结果与实验结果[26]的对比

Fig.6 Comparisons of the simulated results of Kirkendall void at the phase boundary with experiment observation[26]

(a) simulated result at low misorientation (θ=2°) phase boundary

(b) simulated result at large misorientation (θ=12°) phase boundary

(c) experiment result[26]

小的扩散体系, 集聚原子与空位析出与湮没位置有限, 所以随着A和B 2种原子迁移率差值的增大, 体系的自由能下降速率并未出现明显的差别. 对于取向差角较大的扩散体系, 当M_A=M_B时, 体系的自由能下降原因类似于取向差角较小的扩散体系的情形. 当M_A≠M_B时, 由于取向差角较大的相界处空洞密度增大, 集聚的原子与空位可以在更多位置析出及湮没, 从而随着A和B 2种原子迁移率差值的增大, 由Kirkendall效应诱发的净空位与净原子扩散通量加大, 并能及时在不同的空洞周围发生湮没及析出, 从而使得自由能的下降速率逐渐增大.

图5反映的是M_A=100M_B时, 不同取向差角扩散体系中自由能随时间的变化曲线. 可以看出, 不同取向差角的扩散体系中, 自由能均由相对较大值不断降低. 随着相界取向夹角的增大, 体系的自由能下降速率逐渐增大. 这是因为相界取向差角增大, 相界处位错核(在本研究中可以作为空位的湮没源)的密度增大, 在随后的扩散过程中形成的空洞的密度也逐渐增大, 集聚的原子与空位可以在更多的空洞周围析出及湮没, 集聚的应力迅速得到释放, 从而使得体系的自由能下降速率加快. 在自由能演化的后期, 随着空洞的纵向移动及横向连通, 体系的自由能进一步降低, 直至达到自由能相对较低的最终稳定状态.

3 与实验的对比

图6a和b分别是取向差角较小及取向差角较大的相界空洞的模拟结果, 图6c是Cu/NiAl扩散偶在850 ℃退火保温54 h后实际观察到的相界空洞[26]. 对比图6a与c中数字1所示区域, 可以验证模拟得到的单个孤立空洞的准确性, 对比图6b与c中数字2所示区域, 可以验证模拟空洞连通的准确性. 上述对比证明了模拟结果真实可靠.

4 结论

(1) 对于取向差角较小的相界(θ=2°), 相界处形成的空洞密度较低, 各空洞之间影响较小; 对于取向差角较大的相界(θ=12°), 相界处空洞密度较大, 各空洞之间影响较大. 单个微空洞在演化过程中向高原子迁移率一侧(α相) 移动, 空洞的形状由最初的平行四边形向六角形演化.

(2) 取向差角较小的相界空洞扩展过程伴有相界的移动(向高原子迁移率一侧(α相) 移动), 使β相逐渐长大, α相逐渐缩小. 取向差角较大的相界空洞扩展过程中还会沿相界方向扩展, 使空洞连通, 将相界割裂开, 割裂的两侧相界呈现锯齿状.

(3) 在封闭的互扩散体系中, 体系的自由能由相对较大值逐渐降低. 对于取向差角较小的相界, 随着M_A/M_B比值的增大, 体系的自由能下降速率没有明显的差异. 对于取向差角较大的相界, 随着M_A/M_B比值的增大, 互扩散体系的自由能下降速率逐渐增大. 随着取向夹角的增大, 演化过程中空洞的密度增大, 集聚的空位与原子在更多位置发生湮没, 自由能的下降速率逐渐增大.

参考文献

[1] Borgenstam A, Hillert M. *Acta Mater*, 2000; 48: 2765

[2] Gan H, Tu K N. *J Appl Phys*, 2005; 97: 063514-1

[3] Ding M, Wang G T, Chao B, Ho P S, Su P, Uehling T. *J Appl Phys*, 2006; 99: 094906-1

[4] Kim D S, Chang J H, Park J, Pak J J. *J Mater Sci*, 2011; 22: 703

[5] Chiu T C, Zeng K J, Stierman R, Edwards D, Ano K. *Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*. Vol.2, Washington D C, USA: IEEE, 2004: 1256

[6] Li X P, Zhou M B, Xia J M, Ma X, Zhang X P. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 611
(李勋平, 周敏波, 夏建民, 马 骁, 张新平. 金属学报, 2011; 47: 611)

[7] Müller W H, Weinberg K, Böhme T. *Sixth Int Congr on Industrial Applied Mathematics (ICIAM07) and GAMM Annual Meeting*, Zürich: PAMM, 2007: 4030035

[8] Nakahara S, McCoy R J. *Appl Phys Lett*, 1980; 37: 42

[9] Zeng K, Stierman R, Chiu T C, Edwards D, Ano K, Tu K N. *J Appl Phys*, 2005; 97: 024508-1

[10] Son H Y, Jung G J, Park B J, Paik K W. *J Electron Mater*, 2008; 37: 1832

[11] Xu L, Pang J, Che F. *J Electron Mater*, 2008; 37: 880

[12] Yu H C, Yeon D H, Li X F, Thornton K. *Acta Mater*, 2009; 57: 5348

[13] Delogu F. *Mater Chem Phys*, 2011; 125: 390

[14] Yang Y. *PhD Dissertation*, Shanghai Jiao Tong University, 2012
(杨 扬. 上海交通大学博士学位论文, 2012)

[15] Elder K R, Katakowski M, Haataja M, Grant M. *Phys Rev Lett*, 2002; 88: 245701

[16] Elder K R, Grant M. *Phys Rev*, 2004; 70E: 051605

[17] Zhao Y L, Chen Z, Long J, Yang T. *Acta Phys Sin*, 2013; 62: 118102
(赵宇龙, 陈 铮, 龙 建, 杨 涛. 物理学报, 2013; 62: 118102)

[18] Long J, Wang Z Y, Zhao Y L, Long Q H, Yang T, Chen Z. *Acta Phys Sin*, 2013; 62: 218101
(龙 建, 王诏玉, 赵宇龙, 龙清华, 杨 涛, 陈 铮. 物理学报, 2013; 62: 218101)

[19] Li S J, Chen Z, Yuan J J, Zhang J. *Acta Phys Sin*, 2014; 63: 128101
(李尚洁, 陈 铮, 员江娟, 张 静. 物理学报, 2014; 63: 128101)

[20] Zhao Y L, Chen Z, Long J, Yang T. *Acta Metall Sin (Engl Lett)*, 2014; 27: 81

[21] Yang T, Chen Z, Dong W P. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 1301
(杨 涛, 陈 铮, 董卫平. 金属学报, 2011; 47: 1301)

[22] Gao Y J, Luo Z R, Huang L L, Lin K. *Chin J Nonferrous Met*, 2013; 23: 1892
(高英俊, 罗志荣, 黄礼琳, 林 葵. 中国有色金属学报, 2013; 23: 1892)

[23] Elder K R, Provatas N, Berry J, Stefanovic P, Grant M. *Phys Rev*, 2007; 75B: 064107

[24] Elder K R, Huang Z F, Provatas N. *Phys Rev*, 2010; 81E: 011602

[25] Chen L Q, Shen J. *Comput Phys Commun*, 1998; 108: 147

[26] Rabkin E, Klinger L, Izyumova T, Semenov V N. *Scr Mater*, 2000; 42: 1031

(责任编辑:肖素红)

